



AUSLEGESCHRIFT

1 268 611

Int. Cl.: C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 11
 12 o - 25
 12 q - 3
 Nummer: 1 268 611
 Aktenzeichen: P 12 68 611.2-42
 Anmeldetag: 18. November 1964
 Auslegetag: 22. Mai 1968

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Adiponitril durch Destillation.

Einer der wichtigsten Verwendungszwecke des Adiponitrils ist die Herstellung von Hexamethylen-diamin, das dann mit Adipinsäure zu einem Polyamid kondensiert werden kann. Um Polyamide von guter Qualität zu erhalten, sind Amine von höchster Reinheit erforderlich. Reine Amine erhält man jedoch nur dann, wenn der katalytischen Hydrierung Nitrile zugeführt werden, die praktisch keine Nebenprodukte der Nitrilsynthese enthalten. Werden zur Polykondensation Amine minderer Qualität verwendet, tritt vorzeitiger Kettenabbruch ein, und die Polyamide neigen zum Vergilben.

Adiponitril, aus Adipinsäure und Ammoniak in Gegenwart bestimmter Dehydratisierungskatalysatoren hergestellt, enthält eine Reihe von Verunreinigungen, die durch die bekannten Verfahren entweder sehr schwer oder nur durch einen vergleichsweise hohen Aufwand an Hilfsstoffen entfernt werden können. Besonders unangenehm ist das 2-Cyancyclopentenylamin, das bei der Hydrierung hauptsächlich in 2-Aminomethylcyclopentylamin und Aminomethylcyclopentan übergeht und bei der Kondensation zu Polyamiden vorzeitigen Kettenabbruch bewirkt, wodurch die Polyamide vergilben und dann zur Faserherstellung ungeeignet sind.

Es sind verschiedene Verfahren zur Reinigung von aliphatischen Dinitrilen, besonders des Adiponitrils, bekannt. So kann man Nitrile, die oxydierbare Verunreinigungen enthalten, durch Behandeln mit Salpetersäure und anschließende Destillation reinigen (deutsche Auslegeschrift 1 150 062). Dieses Verfahren bedarf jedoch einer guten destillativen Vorreinigung des Rohnitrils, einer intensiven Nachwäsche des behandelten Nitrils und stellt hohe Anforderungen an das Material der apparativen Einrichtungen.

Andere Verfahren beruhen auf der Reinigung des Adiponitrils durch Behandlung mit verschiedenen Säuren (deutsche Patentschriften 901 887 und 926 070). Auch hier ist die Korrosion der apparativen Einrichtungen beträchtlich. Dazu werden, besonders bei Verwendung starker Säuren, die Nitrilgruppen des Adiponitrils verseift. Nicht vollständig entfernte Säuren (Chlorwasserstoff) wirken als Katalysatorgift bei der Hydrierung. Bei Verwendung schwacher Säuren genügt die Reinigungswirkung jedoch nicht den Anforderungen, die an das Adiponitril gestellt werden müssen. Werden die Säuren mit Ammoniak neutralisiert und das Adiponitril anschließend mit Wasser gewaschen (deutsche Patentschrift 921 937), erfolgt ebenfalls eine teilweise Verseifung der Nitrilgruppen des Adipo-

Verfahren zur Reinigung von Adipinsäuredinitril durch Destillation

Anmelder:

Vickers-Zimmer Aktiengesellschaft
 Planung und Bau von Industrieanlagen,
 6000 Frankfurt, Borsigallee 1-7

Als Erfinder benannt:

Dipl.-Chem. Werner Gey, 6050 Offenbach;
 Wolfgang Philipp, 6368 Bad Vilbel;
 Ewald Dittrich, 6451 Großkrotzenburg;
 Dipl.-Chem. Dr. Horst Corsepius,
 6000 Frankfurt

2

nitrils ungeachtet des destillativen Aufwandes, der zum Abtrennen des Wassers aus dem Adiponitril nötig ist.

Weiterhin ist bekannt, daß Verunreinigungen, die Imino- oder Carbonylgruppen enthalten, mit Hydrazinen in die entsprechenden schwersiedenden Hydrazone übergeführt werden (britische Patentschrift 773 014). Ein anderes Verfahren setzt Verunreinigungen, die Amino-, Imino- oder Hydroxylgruppen enthalten, mit Phenylisocyanat in Harnstoffe oder Urethane um (deutsche Patentschrift 927 089). Bei der nachfolgenden Destillation zersetzen sich die Umsetzungsprodukte besonders bei höherer Temperatur und verunreinigen so das Destillationsprodukt. Zudem sind die zuzusetzenden Stoffe vergleichsweise teuer und schwer zu handhaben.

Nach einem anderen Verfahren wird das destillativ vorgereinigte Adiponitril mit Kaliumpermanganat behandelt und nach dem Abtrennen der festen Substanzen fraktioniert destilliert (deutsche Auslegeschrift 1 023 754, USA.-Patentschrift 2 305 103). Es erfordert jedoch einen erheblichen Aufwand, die Feststoffe abzutrennen und Spuren von gelöstem Alkali zu entfernen, da diese bei der nachfolgenden Destillation schon bei durchaus normalen Temperaturen Nebenprodukte bilden, die das Destillationsprodukt stark verunreinigen. Ebenso wie die vorgenannten Verfahren hat das Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 156 777, bei dem das wasserfreie Rohnitril mit dem wasserfreien Bisulfat behandelt und dann destilliert wird, den Nachteil, daß trotz erheblichem Einsatz an Hilfsstoffen und damit verbundenen Auf-

wendungen apparativer Art zur endgültigen Reinigung des Adiponitrils anschließend ein. vergleichsweise großer Aufwand für die Destillation nötig ist, um geringe Anteile an Nebenprodukten (0,05 bis 0,01 %) zu entfernen, was durch Behandlung mit chemischen Mitteln nur sehr schwer möglich ist.

Es wurde nun ein Weg gefunden, auf dem es gelingt, Adipinsäuredinitril ohne Verwendung von oxydierenden, absorbierenden oder salzbildenden Hilfschemikalien ausschließlich mit physikalischen Maßnahmen zu reinigen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man rohes, wasserfreies Adipinsäuredinitril zunächst durch Vakuumdestillation von höhersiedenden Bestandteilen trennt (Kolonne I), anschließend aus dem hierbei als Destillat anfallenden Dinitril die tiefsiedenden Bestandteile im Vakuum abdestilliert (Kolonne II), aus dem Kopfprodukt dieser Destillation durch Abkühlen 2-Cyancyclopentenylamin abtrennt, aus dem hierbei verbleibenden flüssigen Anteil des Destillates im Vakuum die tiefsiedenden Bestandteile abdestilliert (Kolonne III) und das Sumpfprodukt dieser Destillation dem von den höhersiedenden Anteilen befreiten Kopfprodukt der ersten Destillation zuführt.

An Hand des Fließschemas sei das Verfahren gemäß der Erfindung näher beschrieben:

Das rohe, wasserfreie Adipinsäuredinitril, das beispielsweise durch katalytische Umsetzung von Adipinsäure mit Ammoniak bei höherer Temperatur hergestellt wurde, wird zunächst durch eine einfache rasche Destillation unter vermindertem Druck zunächst von den höhersiedenden Bestandteilen befreit. Dies geschieht beispielsweise in einer druckverlustarmen Kolonne I, der das rohe, wasserfreie Adipinsäuredinitril durch die Leitung 1 zugeführt wird; die Kopftemperatur beträgt z. B. bei einem Druck von 10 Torr 155°C. Die Sumpftemperatur sollte bei dieser Destillation 185°C nicht überschreiten, weil sich die höhersiedenden Verunreinigungen des Adipinsäuredinitrils bei hoher Temperatur laufend zersetzen, die hierbei entstehenden tiefsiedenden Zersetzungsprodukte wieder in das Adiponitril gelangen und infolgedessen eine hohe Reinheit des Endproduktes nicht zulassen. Aus dem gleichen Grund sollte auch bei den weiteren Destillationen des erfindungsgemäßen Verfahrens mit druckverlustarmen Kolonnen, z. B. Rieselkolonnen, und ausreichend hohem Vakuum gearbeitet werden, damit die Sumpftemperatur 185°C nicht überschreitet. Der aus dem Sumpf 2 der Destillationskolonne I abgezogene Rückstand besteht noch etwa zur Hälfte aus Adiponitril. Um dieses zum großen Teil wiederzugewinnen, empfiehlt es sich, dieses aus dem Rückstand mittels einer Kurzzeitdestillation unter hohem Vakuum abzutreiben und in die Kolonne I zurückzuführen. Geeignete Vorrichtungen für derartige Kurzzeitdestillationen sind beispielsweise Dünnschichtverdampfer.

Das Kopfprodukt der Kolonne II enthält außer Adiponitril noch tiefsiedende Anteile, wie Cyclopentanone und 2-Cyancyclopentenylamin, die durch die Leitung 3 der Vakuumkolonne II zugeführt werden. Aus dieser werden zweckmäßig so viel tiefsiedende Anteile neben Adiponitril bei einem Druck von 10 Torr und einer Kopftemperatur von 155°C abdestilliert, daß das als Sumpfprodukt (4) der Kolonne anfallende Adiponitril nicht mehr als 0,005% Verunreinigungen enthält. Die wesentlichste und vor

allem schwer zu entfernende tiefsiedende Verunreinigung des Adiponitrils ist das 2-Cyancyclopentenylamin. Dieses gelangt bei der Fraktionierung in Kolonne II vollständig in deren Kopfprodukt (5), das kondensiert und dann überwiegend als Rücklauf der Kolonne II verwendet wird. Der nicht als Rücklauf benötigte Rest des Kondensats wird zum Auskristallisieren des 2-Cyancyclopentenylamins auf eine Temperatur von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 30°C, abgekühlt. Das 2-Cyancyclopentenylamin wird dann in üblicher Weise, z. B. mit einer Zentrifuge oder einem Drehfilter, von dem flüssigen Anteil (7) abgetrennt und aus dem System bei 10 entnommen. Die nach Abtrennung des Amins verbleibenden flüssigen Anteile des Destillats der Kolonne II werden schließlich in einer weiteren Vakuumdestillation III von Niedersiedern abgetrennt und das als Bodenprodukt erhaltene Dinitril — wie bereits erwähnt — dem Destillat der Kolonne I zugeführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Bodenprodukt der Kolonne II ein Adipinsäuredinitril gewonnen, das weniger als 0,005% Verunreinigungen enthält und das bei der Hydrierung zu Hexamethylen-diamin den Hydriertkatalysator nicht im geringsten in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt und außerdem hierbei ein Diamin liefert, das für die Herstellung von Polyamiden sehr gut geeignet ist. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß auf die Zugabe von Hilfschemikalien vollständig verzichtet werden kann, womit zugleich die dafür bisher erforderlichen, zum Teil recht umfangreichen zusätzlichen Einrichtungen entfallen.

Beispiel 1

100 kg rohes, wasserfreies Adiponitril mit einem Gehalt von 1,5% 2-Cyancyclopentenylamin, 0,3% anderen tiefsiedenden und 1,8% hochsiedenden Verunreinigungen werden zunächst in einer Blase mit aufgesetzter Destillierkolonne mit fünfzehn theoretischen Böden bei einem Druck von 2 Torr am Kopf der Kolonne und einem Rücklaufverhältnis von 3:1 destilliert. Die Temperatur in der Blase beträgt 178°C, die am Kopf der Kolonne 122°C.

Unter diesen Bedingungen werden 97 kg Destillat erhalten. In einer zweiten diskontinuierlich arbeitenden Destillationskolonne mit vierzig theoretischen Böden und einem Rücklaufverhältnis von 10 bis 30:1 werden bei einem Druck von 2 Torr am Kopf der Kolonne und einer Kopftemperatur bis zu 122°C aus den eingesetzten 97 kg Destillat der ersten Kolonne 13 kg eines Vorlaufs entfernt. Die Blasentemperatur beträgt dabei 182°C. Die Hauptfraktion, die danach bei einem Druck von 2 Torr und einer Temperatur von 122°C am Kopf der Kolonne und einem Rücklaufverhältnis von 2:1 überdestilliert, enthält 0,003% 2-Cyancyclopentenylamin. Als Hauptfraktion fallen 83 kg reines Adiponitril an.

In der Blase verbleibt 1 kg Rückstand mit einem Gehalt von 99% Adiponitril, der der erstendiskontinuierlichen Destillation wieder zugeführt wird.

Der Vorlauf (13 kg) der zweiten Destillation besteht aus 86,2% Adiponitril, 11,5% 2-Cyancyclopentenylamin und 2,3% sonstigen Verunreinigungen.

Beim Abkühlen des Vorlaufs der zweiten Destillation auf Raumtemperatur kristallisieren 1,1 kg 2-Cyancyclopentenylamin aus, das in üblicher Weise abgetrennt wird. Die verbleibenden 11,9 kg Flüssiganteile, bestehend aus 94,1% Adiponitril, 3,4%

2-Cyancyclopentenylamin und 2,5% sonstigen Verunreinigungen, werden in einer dritten Destillationskolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 10 bis 30:1, einem Druck von 2 Torr und einer Temperatur bis 110°C am Kopf der Kolonne von tiefsiedenden Anteilen befreit. Als Destillat fallen dabei 1,8 kg Tiefsiedender an, die verworfen werden.

Das in der Blase verbleibende Produkt besteht zu 99,95% aus Adiponitril und wird in die zweite Destillationskolonne zurückgeführt.

Aus 100 kg wasserfreiem rohem Adiponitril werden auf diese Weise 94 kg reines Adiponitril gewonnen.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt eine kontinuierliche Reinigung von Adiponitril und bezieht sich auf das Fließschema.

1000 kg rohes, wasserfreies Adiponitril mit einem Gehalt von 95,9% Adiponitril, 1,6% Cyancyclopentenylamin, 0,3% Cyclopentanone, 0,2% sonstigen tiefsiedenden und 2,0% hochsiedenden Verunreinigungen werden in Kolonne I mit acht Böden bei einem Druck von 10 Torr, einer Kopf- und Sumpftemperatur von 155°C, einer Sumpftemperatur von 184°C und einem Rücklaufverhältnis von 3:1 destilliert, aus dem Rückstand (40,0 kg), bestehend aus 50% Adiponitril und 50% höhersiedenden Verunreinigungen, wird in einem Dünnschichtverdampfer bei 1 Torr so viel Adiponitril bei 122°C Kopf- und Sumpftemperatur abgetrennt, daß höchstens 10% Dinitril in ihm verbleiben, und aus dem System ausgetragen. 18 kg Adiponitril (Destillat des Dünnschichtverdampfers) werden in die Kolonne I zurückgeführt. Aus der Kolonne II, die fünfunddreißig theoretische Abtriebs- und fünfzehn Verstärkerböden enthält, werden bei 10 Torr und einem Rücklaufverhältnis von 30:1 von 978 kg eingespeistem Kopfprodukt aus Kolonne I und Sumpfprodukt der Kolonne III 110 kg eines Destillates mit folgender Zusammensetzung über Kopf abgezogen: 89 kg Adiponitril, 3 kg Cyclopentanone, 16 kg 2-Cyancyclopentenylamin und 2 kg sonstige Verunreinigungen.

Als Sumpfprodukt dieser Kolonne II fällt Adiponitril mit einem Gehalt an 0,003% Verunreinigungen an, welches bei einem Druck von 10 Torr und einer Kopf- und Sumpftemperatur von 155°C nochmals destilliert werden kann.

Um zu vermeiden, daß das 2-Cyancyclopentenylamin in dem der Kolonne II nachgeschalteten Kühler auskristallisiert, wird das Kopfprodukt dieser Kolonne erst auf 125°C abgekühlt. Das hierbei erhaltene heiße Kondensat wird dann in einer geeigneten Kühl-

vorrichtung, z. B. einem Rührgefäß, auf 30°C gekühlt, wobei die Hauptmenge des 2-Cyancyclopentenylamins auskristallisiert. Mittels Zentrifuge oder Drehfilter werden die Kristalle vom flüssigen Anteil getrennt und aus dem System ausgetragen. 3% des 2-Cyancyclopentenylamins bleiben in Lösung, so daß der Kolonne III ein Gemisch folgender Zusammensetzung: 89 kg Adiponitril, 3 kg Cyclopentanone, 3 kg 2-Cyancyclopentenylamin und 2 kg sonstige Verunreinigungen, zugeführt wird. In dieser Kolonne III mit fünfunddreißig theoretischen Abtriebs- und fünfzehn Verstärkerböden werden die 97 kg Einsatzprodukt unter einem Druck von 10 Torr, einer Kopf- und Sumpftemperatur von 155°C und einem Rücklaufverhältnis von 30:1 so zerlegt, daß als Sumpfprodukt 81 kg Adiponitril mit einer Reinheit von 99,95% anfallen, die in die Kolonne II zurückgeführt werden. Das Kopfprodukt der Kolonne III enthält die tiefsiedenden Verunreinigungen und wird verworfen.

Patentansprüche:

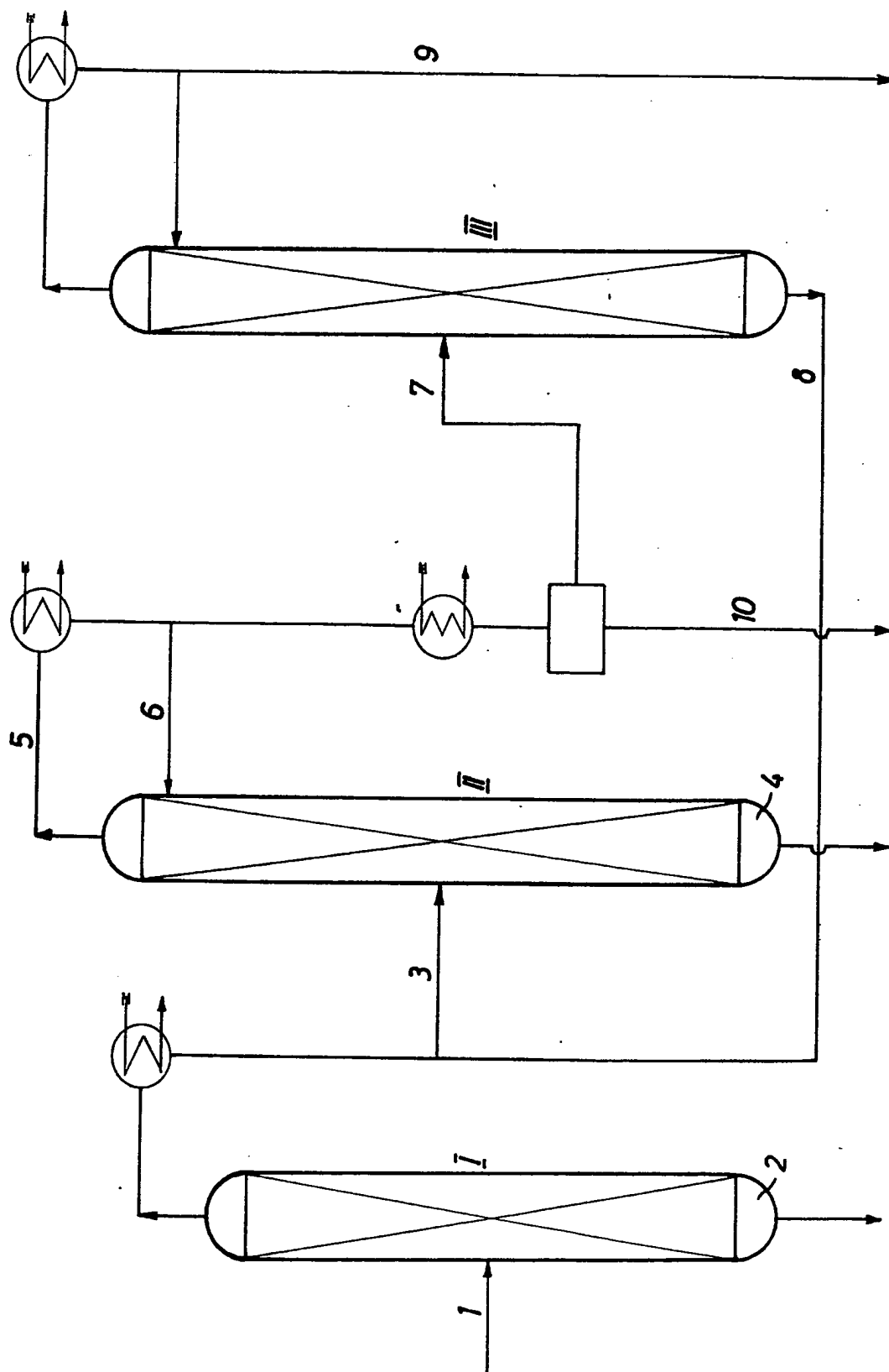
1. Verfahren zur Reinigung von Adipinsäuredinitril durch Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß man rohes, wasserfreies Adipinsäuredinitril zunächst durch Vakuumdestillation von höhersiedenden Bestandteilen trennt [Kolonne (I)], anschließend aus dem hierbei als Destillat anfallenden Dinitril die tiefsiedenden Bestandteile im Vakuum abdestilliert [Kolonne (II)], aus dem Kopfprodukt dieser Destillation durch Abkühlen 2-Cyancyclopentenylamin abtrennt, aus dem hierbei verbleibenden flüssigen Anteil des Destillates im Vakuum die tiefsiedenden Bestandteile abdestilliert [Kolonne (III)] und das Sumpfprodukt dieser Destillation dem von den höhersiedenden Anteilen befreiten Kopfprodukt der ersten Destillation zuführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sumpftemperatur der Kolonnen 185°C nicht überschreitet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das geringfügig abgekühlte Kondensat des Kopfproduktes der Kolonne (II) überwiegend als Rücklauf verwendet und dem Rest des Kondensats durch Abkühlen auf eine Temperatur von 5 bis 80°C, vorzugsweise 10 bis 30°C, das 2-Cyancyclopentenylamin entzieht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Bodenprodukt der Kolonne (I) durch eine Kurzzeitdestillation unter hohem Vakuum das Adipinsäuredinitril abtreibt und wieder in die Kolonne (I) zurückführt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des... de internationale No
PCT/FR2004/001972

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C253/34 C07C253/10 C07C255/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 12 68 611 B (VICKERS-ZIMMER AG) 22 mai 1968 (1968-05-22) le document en entier	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zervas, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deposition internationale No

PCT/FR2004/001972

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 1268611	B	22-05-1968	AUCUN